

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RECORDING SHEET FOR PIGMENT INK

Patent Number: JP10119422
Publication date: 1998-05-12
Inventor(s): TERAYAMA SUMIHITO; KIJIMUTA HITOSHI
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10119422
Application Number: JP19960282576 19961024
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00 ; D21H19/56
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording material, improved in the absorbing property of non-aqueous pigment ink, showing an excellent color developing property by fixing the pigment in the ink uniformly and high in the concentration of color, by a method wherein at least one surface of a sheet having an ink absorbing property is provided with a carboxylated SBR resin layer.

SOLUTION: A carboxylated SBR resin layer is constituted of the particles of an inorganic oxide of carboxylated SBR resin or the carboxylated SBR resin and silica or alumina and the like while the carboxylated SBR resin, contained in the layer, is preferably to be 1-50wt.%. The carboxylated resin layer functions as the fixing layer of pigment in the pigment ink while the carboxylated SBR resin layer, provided on a sheet having an ink absorbing property, is provided with a performance of absorbing the solvent in the ink and swelling or melting it. Accordingly, the resin is dried after being swollen or matted once whereby the fixing property of the ink is improved and the surface of the ink is smoothed, thereby improving the quality of a recording picture.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

S6 1 PN="JP 1019422"
?t 6/5/1

6/5/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011910449

WPI Acc No: 1998-327359/199829

XRAM Acc No: C98-100916

XRPX Acc No: N98-256170

Recording sheet for pigment ink - has ink-absorbing characteristics and bears, at least on one side, carboxylated SBR-resin layer

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10119422	A	19980512	JP 96282576	A	19961024	199829 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96282576 A 19961024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10119422	A		5	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 10119422 A

Sheet is useful for ink-jet recording utilising pigment-ink. The sheet has ink-absorbing characteristics and bears, at least on one side, carboxylated SBR-resin layer.

USE - The sheet is utilised for recording with pigment ink, especially for the ink-jet recording, which utilises non-aqueous type pigment ink.

ADVANTAGE - The sheet shows good absorbing characteristics for non-aqueous pigment ink, fixes the pigment in the ink uniformly to show excellent developing characteristics, and gives the record having high colour density.

Dwg. 0/0

Title Terms: RECORD; SHEET; PIGMENT; INK; INK; ABSORB; CHARACTERISTIC; BEAR ; ONE; SIDE; CARBOXYLATED; SBR; RESIN; LAYER

Derwent Class: A97; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): D21H-019/56

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-119422

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
			E
D 2 1 H 19/56		D 2 1 H 1/28	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-282576	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 10 月 24 日	(72) 発明者	寺山 純人 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	埴子幸田 寿 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁護士 泉名 龍治

(54) 【発明の名称】 顔料インク用記録シート

(57) 【要約】

【課題】 顔料インクの吸収性が良好で、特に非水系インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高い記録物を得る。

【解決手段】 基材上に、アルミナ又はシリカのインク吸収性層を有し、その上層にカルボキシル化SBR樹脂層を設けた顔料インク用インクジェット記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料インクを用いるインクジェット記録用シートであって、インク吸収性を有するシートの少なくとも一面にカルボキシ化SBR樹脂層を有することを特徴とする顔料インク用記録シート。

【請求項2】 インク吸収性を有するシートが、基材上にアルミナ水和物又はシリカを含む多孔質層を形成させたシートである請求項1の記録シート。

【請求項3】 カルボキシ化SBR樹脂層が、シリカ又はアルミナの粒子を含有する請求項1又は2記載の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、顔料インク用記録シート、特に非水系顔料インクを用いたインクジェット記録方式に適した記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子スチールカメラあるいはコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらのハードコピーの技術の目標は録画写真であり、特に、色再現性、色濃度、解像度、光沢、耐水性などいかに録画写真に近づけるかが開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、顕像写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写方式など多種多様である。

【0003】 インクジェット方式によるプリンターは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。この方式ではノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速で射出するものであり、インク中に多量の溶媒を含む。このため、インクジェットプリンター用の記録媒体は、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。インクジェット記録方式では、これまで染料を溶媒に溶解したタイプのインクを用いることが多かったが、顔料を溶媒中に分散させたタイプの顔料インクを用いるものも知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特に非水系顔料インクの吸収性が良好で、インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高い記録物を得ることのできる顔料インク用記録シートを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、顔料インクを用いるインクジェット記録用シートであって、インク吸収性を有するシートの少なくとも一面にカルボキシ化SBR樹脂層を有することを特徴とする顔料インク用記録シートを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明で使用されるインク吸収性を有するシートとしては、各種の紙類、合成紙、ポリオレフィンと粒状の充填剤で構成されるような連続気孔をもつシート、布もしくは不織布が使用できる。

【0007】 本発明で用いられるインク吸収性を有するシートとしては、インク吸収性をもちない基材上にインク吸収性の多孔質層を設けたものが使用できる。基材上としてはポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、PTFエなどのフッ素系樹脂のようなアラスチック類などが使用できる。さらに、ガラスや金属も使用できる。これらの基材には、多孔質層の接着強度を向上させるなどの目的で、コロナ放電処理や各種アンダーコートを行うこともできる。

【0008】 基材として透明アラスチックフィルムを使用した場合には、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用シートなどにも使用できる透明な記録物が得られる。

【0009】 本発明において、上記基材上に設けられるインク吸収性の多孔質層はアルミナ水和物又はシリカであることが好ましい。アルミナ水和物としては、インクを良く吸収することから酸ベースマイトが好ましい。ここで酸ベースマイトは、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n=1 \sim 1.5$) の組成式で表されるアルミナ水和物の凝集体である。

【0010】 インク吸収性の多孔質層には、バインダーが含まれているのが好ましい。バインダーとしては、デンブアンやその変性物、ポリビニルアルコールやその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等を用いることができる。バインダーの使用量はアルミナ水和物又はシリカの5～50重量%を採用することが好ましい。バインダーの使用量が、5重量%未満の場合は、多孔質層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に50重量%を超える場合には、インク吸着性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0011】 アルミナ水和物の多孔質層は、平均細孔半径が1～30nmを有する細孔の容積が0.3～2.0cc/gである場合は、十分な吸着性を有し、かつ透明性があるのが好ましい。このとき基材が透明であれば、高い透明性を有する記録シートが得られる。基材が不透明である場合にも、基材の質感を損なわない高品質で色濃度の高い画像を得ることができる記録シートが得られる。アルミナ水和物多孔層の平均細孔半径が、3～10nmである場合はさらに好ましい。細孔半径分布の測定は、窒素吸着法によるものである。

【0012】 本発明において、カルボキシ化SBR樹脂層は顔料インク中の顔料の定着層として機能する。イ

ンク吸収性を有するシート上に設けられるカルボキシル化SBR樹脂層は、インク中の溶媒を吸収して断層又は溶解する性能を有する。このため記録時に、一度断層又は溶解した後に乾燥することにより、インクの定着性が向上するものと考えられる。また、おそらくシートの表面でのインクの乾燥速度がカルボキシル化SBR樹脂層のため適当な範囲で制御され、乾燥後のインク表面が平滑になるために、画質が向上するものと思われる。

【0013】本発明で使用されるカルボキシル化SBR樹脂層を形成するカルボキシル化SBR樹脂は、カルボキシル基により変性されたスチレンとブタジエンとの共重合体、好ましくは乳化共重合体である。この場合、スチレンとブタジエン共重合体中のスチレンの含有量は、好ましくは1〜80モル%、特に10〜70モル%が好ましい。スチレンとブタジエンとの共重合体のカルボキシル基による変性は、スチレンとブタジエンとの共重合の際に、一般式 $-COX$ (X は、 $-OH$ 、 $-NH$ 、 $-CN$ 、 $-OR$ など)を有する。カルボキシル基又はその誘導基を有する反応性モノマーを共重合させることにより行われる。

【0014】該反応性モノマーは、スチレンとブタジエンとの共重合体に対して好ましくは0.1〜50モル%、特に0.5〜30モル%使用される。反応性モノマーの好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ヒープチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルロ化アクリルアミド、グリシジルアクリレートなどが挙げられる。

【0015】カルボキシル化SBR樹脂層は、カルボキシル化SBR樹脂又は、カルボキシル化SBR樹脂とシリカ又はアルミナなどの無機酸化物の粒子からなり、層に含まれるカルボキシル化SBR樹脂は1〜50重量%含有されるのが好ましい。より好ましい範囲は10〜40重量%である。

【0016】カルボキシル化SBR樹脂は、固形分の割合が好ましくは20〜60重量%のラテックスとして使用され、また無機酸化物の粒子も、固形分の割合が好ましくは10〜50重量%の粉として使用される。さらに、カルボキシル化SBR樹脂層には、好ましくはバインダーを混合される。

【0017】基材上にインク吸収性の多孔質層であるアルミナ水和物層又はシリカ層を形成する方法としては、アルミナ水和物又はシリカの粒子にバインダーと溶媒を加えてバネ状施工液とし、これを基材に塗布した後乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロットコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーターなどを用いるのが好ましい。塗工液の溶媒としては、水系、非水系のいずれの採用できる。

【0018】アルミナ水和物層又はシリカ層の厚さは、各プリンターなどの仕様によって適宜選択され、一般には5〜100 μm を採用するのが好ましい。層の厚さが5 μm に満たない場合には、インクの溶媒を十分吸収しないおそれがあり、100 μm を超える場合には、アルミナ水和物層の場合、透明性が損なわれたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞれ好ましくない。層の好ましい厚さは、5〜50 μm である。

【0019】インク吸収性シート上にカルボキシル化SBR樹脂層を形成する方法としては、カルボキシル化SBR樹脂を水に溶解又はラテックス状に分散し、また必要に応じてバインダーを含ませ、これをインク吸収性シート上に塗布した後乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、アルミナ水和物層形成の場合と同様、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロットコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーターなどを採用できる。また、後工液の溶媒としては、水系、非水系のいずれの採用できる。

【0020】カルボキシル化SBR樹脂層の厚さは、各プリンターなどの仕様によって適宜選択され、一般には、0.1〜100 μm を採用するのが好ましい。カルボキシル化SBR樹脂層の厚さが0.1 μm に満たない場合は、インクの定着性が十分に向上しないおそれがあるので好ましくない。100 μm を超える場合には、インク吸収が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

【0021】本発明の記録シートに対して顔料インクを使用しインクジェットを記録する場合、使用される顔料インクは特に限定されないが、顔料を有機溶媒に分散させたものが使用される。

【0022】顔料インク中の顔料はインク全体に対して好ましくは0.5〜20重量%、好ましくは2〜12重量%含有される。インク中の有機溶媒の含有量は通常1〜99重量%である。顔料インクは必要に応じて分散剤、酸化防止剤、粘度調整剤などが添加される。

【0023】顔料としては、従来公知のものも含めて各種有機あるいは無機顔料が使用できる。たとえばアゾ系、アントラキノ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、ペリノン系、ペリレン系、インジゴ系、キノフタロン系、ジクトピロピロール系、酸化チタン系、カドミウム系、酸化鉄系、複合酸化物系、クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系、金属錯体系、カーボンブラック等の顔料を挙げることができる。これらの顔料は、インク中の粒径が各々数百nm〜数 μm 程度の微粒子であることが望ましい。

【0024】顔料を分散する有機溶媒は特に限定されないが、粘度1〜20cP程度、例えばオレフィン炭化水素系の溶媒が好ましい。

【0025】

【実施例】

例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解、解膠法で合成した固形分10重量%のアルミナゾル100gとポリビニルアルコール(ケン化度98、5%、重合度2400)6、2重量%水溶液32を混合して塗工液とした。この塗工液をポリエチレンテフタレートフィルム(厚さ100 μ m、透明)上に、乾燥後の塗工層の厚さが30 μ mになるようダイコーターを用いて塗工乾燥して、140℃で熱処理して製ペーマイト層を形成した。さらに、この上層に1次粒子径40~50nmのシリカゾルと、カルボキシル化SBR樹脂(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ラックスター DS-G02)とからなる固形分10重量%(SBR:SiO₂=3:7)のカルボキシル化SBR樹脂塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0026】例2

実施例1と同様に、ポリエチレンテフタレートフィルム上に厚さ30 μ mの製ペーマイト層を形成した後、この上層に、1次粒子径40~50nmのシリカゾルと、カルボキシル化SBR樹脂(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 432A)とからなる固形分10重量%(SBR:SiO₂=4:6)と、バインダー(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ハイドラン HW140)のカルボキシル化SBR樹脂の塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。バインダーの使用量はカルボキシル化SBR樹脂(固形分換算)に対して25重量%とした。

【0027】例3

ポリエチレンテフタレートフィルム上に厚さ20 μ mのシリカ粒子(洞海化学工業(株)製、商品名シルデックスHS1)とバインダー((株)クラレ製、商品名R-ポリマー R1130)とからなる吸収層を形成した。バインダーの使用量はシリカの固形分(樹脂換算)に対して15重量%とした。この上層に、カルボキシル化SBR樹脂(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 2570X5)の塗工液(固形分10重量%)を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0028】例4(比較例)

実施例1と同様に、カルボキシル化SBR樹脂層を設けない以外は、すべて同様にして記録シートを得た。

【0029】例5(比較例)

実施例1と同様に、製ペーマイト層を形成させ、さらに、一次粒子径40~50nmのシリカゾルとシリカゾルを有するポリビニルアルコール共重合体((株)クラレ製、商品名RポリマーR1130)とからなる固形分5重量%(当該共重合体/SiO₂=0、3)のシリカゾル塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して、140℃で熱処理して記録シートを得た。

【0030】例6(比較例)

実施例1と同様に、製ペーマイト層を形成させ、さらに、ポリビニルピロリドン(五塩産業(株)製、PVP K15、分子量10000)を厚さが2 μ mになるように塗工乾燥して、70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0031】(印字評価)例1~6の記録シートについて、インクジェットプリンタ(セイコーエプソン(株)製、商品名MJ-500C)に非水系顔料インクを入れ、同様に印字を行った。

【0032】インク定着性:インク定着性は黒インク(カーボンブラック顔料)を単色でフルベタ印字した後、室温で5分間乾燥後をその部分を指でこすってとれない場合を○、とれる場合を×とした。

【0033】ビーディング:ビーディングはイエローとシアン色のインクをフルベタ印字した後、目視で評価した。ビーディングが発生していなければ○、ビーディングが発生していれば×とした。

【0034】インク吸収速度:黒インクを単色でフルベタ印字した後の吸収時間で評価した。数秒で吸収していれば○、数十秒で吸収していれば△、数分で吸収していれば×とした。

【0035】光沢性:黒インクを単色でフルベタ印字した後の光沢性を目視で評価した。特に光沢性があれば◎、光沢性があれば○、光沢性がなければ×とした。

【0036】

【表1】

例	インク定着性	ピーディング	乗取速度	光沢性
1	○	○	○	●
2	○	○	○	●
3	○	○	△	●
4	×	○	○	○
5	×	○	○	○
6	×	×	△	×

【0037】

【発明の効果】本発明の顔料用記録シートは、特に非水系顔料インクについて高い吸収性と定着性を有し、色の

発色性が良好である、特にインクジェットプリンターの記録媒体として好適である。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公報番号

特開平10-119422

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	P I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
			E
D 2 1 H 19/56		D 2 1 H 1/28	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-282576	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 10月24日	(72) 発明者	寺山 純人 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	榛子幸田 寿 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁護士 泉名 龍治

(54) 【発明の名称】 顔料インク用記録シート

(57) 【要約】

【課題】顔料インクの吸収性が良好で、特に非水系インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高い記録物を得る。

【解決手段】基材上に、アルミナ又はシリカのインク吸収性層を有し、その上層にカルボキシル化SBR樹脂層を設けた顔料インク用インクジェット記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料インクを用いるインクジェット記録用シートであって、インク吸収性を有するシートの少なくとも一面にカルボキシル化SBR樹脂層を有することを特徴とする顔料インク用記録シート。

【請求項2】 インク吸収性を有するシートが、基材上にアルミナ水和物又はシリカを含む多孔質層を形成させたシートである請求項1の記録シート。

【請求項3】 カルボキシル化SBR樹脂層が、シリカ又はアルミナの粒子を含有する請求項1又は2記載の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、顔料インク用記録シート、特に非水系顔料インクを用いたインクジェット記録方式に適した記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子スナールカメラあるいはコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらのハードコピーの究極の目標は縮写写真であり、特に、色再現性、色濃度、解像度、光沢、耐水性などといった縮写写真に近づけることが開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、縮写写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するものほか、昇降型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写方式など多種多様である。

【0003】 インクジェット方式によるプリンターは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。この方式ではノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速で射出するものであり、インク中に多量の溶媒を含む。このため、インクジェットプリンター用の記録媒体は、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。インクジェット記録方式では、これまで染料を溶媒に溶解したタイプのインクを用いることが多かったが、顔料を溶媒中に分散させたタイプの顔料インクを用いるものも知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特に非水系顔料インクの吸収性が良好で、インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高い記録物を得ることのできる顔料インク用記録シートを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、顔料インクを用いるインクジェット記録シートであって、インク吸収性を有するシートの少なくとも一面にカルボキシル化SBR樹脂層を有することを特徴とする顔料インク用記録シートを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明で用いられるインク吸収性を有するシートとしては、各種の紙類、合成紙、ポリオレフィンと粒状の充填剤で構成されるような連続気孔をもつシート、布もしくは不織布が使用できる。

【0007】 本発明で用いられるインク吸収性を有するシートとしては、インク吸収性を有しない基材上にインク吸収性の多孔質層を設けたものが使用できる。基材上としてはポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、P.T.D.Bなどのフッ素系樹脂のようなアラスチック類などが使用できる。さらに、ガラスや金属も使用できる。これらの基材には、多孔質層の接着強度を向上させるなどの目的で、コロナ放電処理や各種アンダーコートを行うこともできる。

【0008】 基材として透明アラスチックフィルムを使用した場合には、O.H.D.（オーバーヘッドプロジェクター）用シートなどにも使用できる透明な記録物が得られる。

【0009】 本発明において、上記基材上に設けられるインク吸収性の多孔質層はアルミナ水和物又はシリカであることが好ましい。アルミナ水和物としては、インクを良く吸収することから酸ベーマイトが好ましい。ここで酸ベーマイトは、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ （ $n=1 \sim 1.5$ ）の組成式で表されるアルミナ水和物の集合体である。

【0010】 インク吸収性の多孔質層には、バインダーが含まれていることが好ましい。バインダーとしては、テンアンやその変性物、ポリビニルアルコールやその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等を用いることができる。バインダーの使用量はアルミナ水和物又はシリカの5～50重量%を採用することが好ましい。バインダーの使用量が、5重量%未満の場合は、多孔質層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に50重量%を超えた場合には、インク吸着性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれが好ましくない。

【0011】 アルミナ水和物の多孔質層は、平均細孔半径が1～30nmを有する細孔の容積が0.3～2.0cc/gである場合は、十分な吸収性を有し、かつ透明性があるのが好ましい。このとき基材が透明であれば、高い透明性を有する記録シートが得られる。基材が不透明である場合にも、基材の質感を損なわない高品質で色濃度の高い画像を得ることができ記録シートが得られる。アルミナ水和物多孔質層の平均細孔半径が、3～10nmである場合はさらに好ましい。細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法によるものである。

【0012】 本発明において、カルボキシル化SBR樹脂層は顔料インク中の顔料の定着層として機能する。イ

シク吸収性を有するシート上に設けられるカルボキシル化SBR樹脂層は、インク中の溶媒を吸収して膨潤又は溶解する性能を有する。このため記録時に、一度膨潤又は溶解した後に乾燥することにより、インクの定着性が向上するものと考えられる。また、おそらくシートの上表面でのインクの乾燥速度がカルボキシル化SBR樹脂層のため適当な範囲で制御され、乾燥後のインク表面が平滑になるために、画質が向上するものと思われる。

【0013】本発明で使用されるカルボキシル化SBR樹脂層を形成するカルボキシル化SBR樹脂は、カルボキシル基により変性されたスチレンとブタジエンとの共重合体、好ましくは乳化共重合体である。この場合、スチレンとブタジエン共重合体中のスチレンの含有量は、好ましくは1〜80モル%、特に10〜70モル%が好ましい。スチレンとブタジエンとの共重合体のカルボキシル基による変性は、スチレンとブタジエンとの共重合体の一般式-COX(Xは-OH、-NH₂、-CN、-ORなどを表わす、Rは低級アルキル基)を有する。カルボキシル基又はその誘導基を有する反応性モノマーを共重合させることにより行われる。

【0014】該反応性モノマーは、スチレンとブタジエンとの共重合体に対して好ましくは0.1〜50モル%、特に0.5〜30モル%使用される。反応性モノマーの好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-メチロール化アクリルアミド、クリシジルアクリレートなどが挙げられる。

【0015】カルボキシル化SBR樹脂層は、カルボキシル化SBR樹脂又は、カルボキシル化SBR樹脂とシリカ又はアルミナなどの無機酸化物の粒子からなり、層中に含まれるカルボキシル化SBR樹脂は1〜50重量%含有されるのが好ましい。より好ましい範囲は10〜40重量%である。

【0016】カルボキシル化SBR樹脂は、固形分の割合が好ましくは20〜60重量%のラテックスとして使用され、また無機酸化物の粒子も、固形分の割合が好ましくは10〜50重量%のゾルとして使用される。さらに、カルボキシル化SBR樹脂層には、好ましくはバインダーを混合される。

【0017】基材上にインク吸収性の多孔質層であるアルミナ水和物層又はシリカ層を形成する方法としては、アルミナ水和物又はシリカの粒子にバインダーと溶媒を加えてゾル状の液体にし、これを基材に塗布した後乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、フレードコーター、ロットコーター、バーコーター、コンマコーター、タイコーター、グラビアコーターなどを用いるのが好ましい。塗液の溶媒としては、水系、非水系のいずれの採用でき

【0018】アルミナ水和物又はシリカ層の厚さは、各プリンターなどの仕様によって適宜選択され、一般には5〜100 μ mを採用するのが好ましい。層の厚さが10 μ mに満たない場合には、インクの溶媒を十分吸収しないおそれがあり、100 μ mを超える場合には、アルミナ水和物層の場合、透明性が損なわれたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞれ好ましくない。層の好ましい厚さは、5〜50 μ mである。

【0019】インク吸収性シート上にカルボキシル化SBR樹脂層を形成する方法としては、カルボキシル化SBR樹脂を水に溶解又はラテックス状に分散し、また必要に応じてバインダーを含ませ、これをインク吸収性シート上に塗布した後乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、アルミナ水和物層形成の場合と同様、ロールコーター、エアナイフコーター、フレードコーター、ロットコーター、バーコーター、コンマコーター、タイコーター、グラビアコーターなどを採用できる。また、塗液の溶媒としては、水系、非水系のいずれの採用できる。

【0020】カルボキシル化SBR樹脂層の厚さは、各プリンターなどの仕様によって適宜選択されるが、一般には、0.1〜100 μ mを採用するのが好ましい。カルボキシル化SBR樹脂層の厚さが0.1 μ mに満たない場合は、インクの定着性が十分に向上しないおそれがあるので好ましくない。10 μ mを超える場合には、インク吸収が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

【0021】本発明の記録シートに対して顔料インクを使用してインクジェットを記録する場合、使用される顔料インクは特に限定されないが、顔料を有機溶媒に分散させたものが使用される。

【0022】顔料インク中の顔料はインク全体に対して好ましくは0.5〜20重量%、好ましくは2〜12重量%含有される。インク中の有機溶媒の含有量は通常1〜99重量%である。顔料インクは必要に応じて分散剤、酸化防止剤、粘度調整剤などが添加される。

【0023】顔料としては、従来公知のものも含めて各種有機あるいは無機顔料が使用できる。たとえばアズール系、アントラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、ペリノン系、ペリレン系、インジゴ系、キノフタロン系、ジエトピロヒロロール系、酸化チタン系、カドミウム系、酸化鉄系、炭酸塩系、クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系、金属錯体系、カーボンブラック等の顔料を挙げることができる。これらの顔料は、インク中の粒径が各々数百nm〜数千nm程度の微粒子であることが望ましい。

【0024】顔料を分散する有機溶媒は特に限定されないが、粘度1〜20cP程度、例えばオレフィン炭化水素系の溶媒が好ましい。

【0025】

【実施例】

例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解、解聚法で合成した固形分18重量%のアルミナゾル100gとポリビニルアルコール(ケン化度98、5%、重合度2400)6、2重量%水溶液32gを混合して塗工液とした。この塗工液をポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100 μ m、透明)上に、乾燥後の塗工層の厚さが30 μ mになるようダイコーターを用いて塗工乾燥して、140℃で熱処理して撥ペーミート層を形成した。さらにこの上層に、1次粒子径40～50nmのシリカゾルと、カルボキシル化SBR樹脂(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ラックスター DS-602)とからなる固形分10重量%(SBR:SiO₂=3:7)のカルボキシル化SBR樹脂塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0026】例2

実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚さ30 μ mの撥ペーミート層を形成した後、この上層に、1次粒子径40～50nmのシリカゾルと、カルボキシル化SBR樹脂(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 432A)からなる固形分10重量%(SBR:SiO₂=4:6)と、バインダー(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ハイドラン HW140)のカルボキシル化SBR樹脂の塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。バインダーの使用量はカルボキシル化SBR樹脂(固形分換算)に対して2.5重量%とした。

【0027】例3

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚さ20 μ mのシリカ粒子(細海化学工業(株)製、商品名シルデックスH51)とバインダー(株)クラレ製、商品名Rポリマー R1130)からなる吸収層を形成した。バインダーの使用量はシリカの固形分(樹脂部換算)に対して1.5重量%とした。この上層に、カルボキシル化SBR樹脂(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 2570X)の塗工液(固形分10重量%)を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0028】例4(比較例)

実施例1と同様にして、カルボキシル化SBR樹脂層を設けない以外は、すべて同様にして記録シートを得た。

【0029】例5(比較例)

実施例1と同様にして、撥ペーミート層を形成させ、さらに、1次粒子径40～50nmのシリカゾルとシリカゾルを有するポリビニルアルコール共重合体(株)クラレ製、商品名RポリマーR1130)とからなる固形分9重量%(当該共重合体/SiO₂=0.3)のシリカゾル塗工液を乾燥後の塗工層の厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して、140℃で熱処理して記録シートを得た。

【0030】例6(比較例)

実施例1と同様にして、撥ペーミート層を形成させ、さらに、ポリビニルピロリドン(五島産業(株)製、PVLPK15、分子量10000)を厚さが1 μ mになるように塗工乾燥して、70℃で熱処理して記録シートを得た。

【0031】(印字評価)例1～6の記録シートについて、インクジェットプリンタ(セイコーエプソン(株)製、商品名MJ-500C)に非水基顔料インクを入れ、同様に印字を行った。

【0032】インク定着性:インク定着性は黒インク(カーボンブラック顔料)を単色でフルベタ印字した後、室温で5分間乾燥後をその部分を指でこすってとれない場合を○、とれる場合を×とした。

【0033】ビーディング:ビーディングはイエローとシアンの色インクをフルベタ印字した後、目視で評価した。ビーディングが発生していなければ○、ビーディングが発生していれば×とした。

【0034】インク吸収速度:黒インクを単色でフルベタ印字した後の吸収時間で評価した。数秒で吸収していれば○、数十秒で吸収していれば△、数分で吸収していれば×とした。

【0035】光沢性:黒インクを単色でフルベタ印字した後の光沢性を目視で評価した。特に光沢性があれば○、光沢性がなければ△、光沢性がなければ×とした。

【0036】

【表1】

例	インク定着性	ピーディング	濃収速度	光沢性
1	○	○	○	●
2	○	○	○	●
3	○	○	△	●
4	×	○	○	○
5	×	○	○	○
6	×	×	△	×

【0037】

【発明の効果】本発明の顔料用記録シートは、特に非水系顔料インクについて高い吸収性と定着性を有し、色の

発色性が良好である。特にインクジェットプリンターの記録媒体として好適である。